

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9223

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 32/08	M N V	7242-4 J		
10/02	M J G	9053-4 J		
32/02		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-40980

(22)出願日 平成4年(1992)2月27日

(31)優先権主張番号 P 4 1 0 6 1 0 7 1

(32)優先日 1991年2月27日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590000433

ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア  
ム・マイン (番地無し)

(72)発明者 ミカエル・ヨアヒム・ブレクナー

ドイツ連邦共和国デー6000 フランクフ  
ルト・アム・マイン 71, ガイゼンハイマ  
ー・シュトラッセ 90

(72)発明者 フランク・オサン

ドイツ連邦共和国デー6233 ケルクハイ  
ム (タウヌス), ハッターズハイマー・シ  
ュトラッセ 27-29

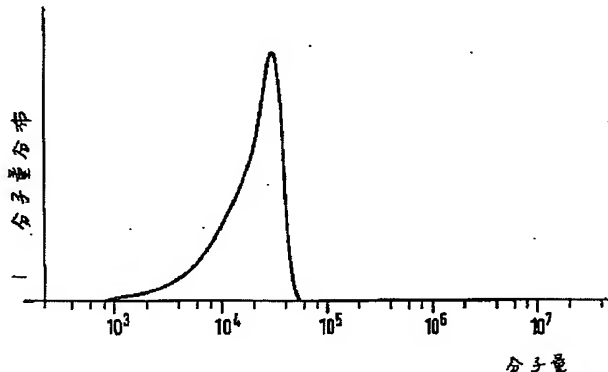
(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】 狭い分子量分布を有するシクロオレフィン (コ) ポリマーおよびそれらの製法

(57)【要約】

【目的】 狭い分子量分布を有するシクロオレフィンポリマーまたはコポリマーおよびその製法を提供する。

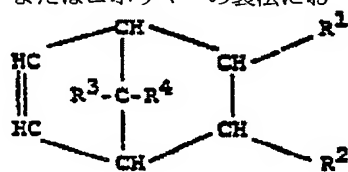
【構成】 極めて狭い分子量分布を有する、多環式オレフィン、たとえばノルボルネンまたはテトラシクロドセンのポリマー、あるいは多環式オレフィンとシクロオレフィンおよび/または1-オレフィンのコポリマーが、アルミノキサンおよびIVb-VIb族元素の立体的に堅固なキラルメタロセン化合物からなる触媒を使用する重合により開環することなく得られ、その際生成ポリマーの分子量分布 $M_w/M_n < 2$ となった時点で重合が停止される。



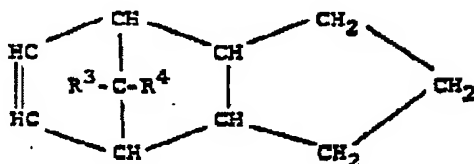
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 狭い分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を有するシクロオレフィンポリマーまたはコポリマーの製法にお

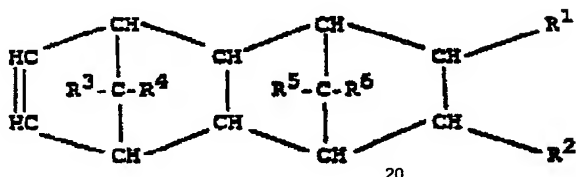
いて、モノマー全量に対して0.1-100重量%の式I、II、III、IV、VおよびVIのモノマー少なくとも1種



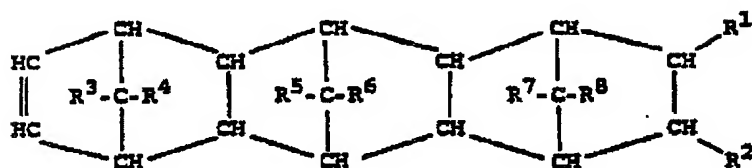
(I),



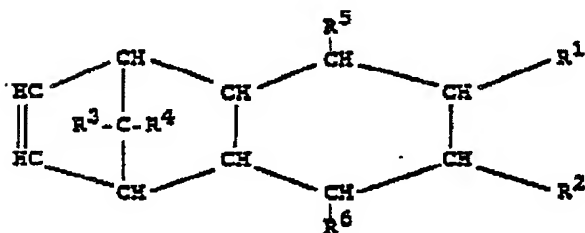
(II),



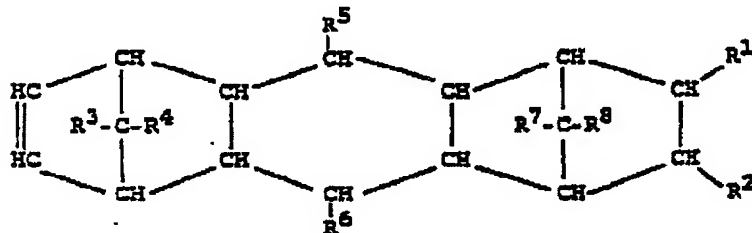
(III),



(IV),

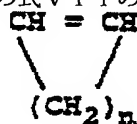


(V),



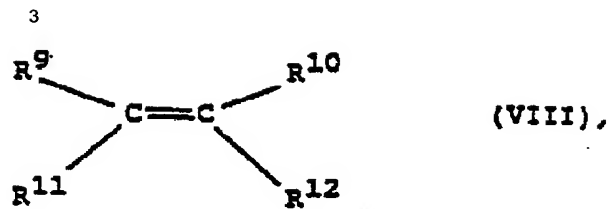
(VI),

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は等しいか、または異なり、水素原子または $C_1-C_8$ -アルキル基であり、異なる式の中の等しい基は異なる意味を有する)、モノマー全量に対して0-99.9重量%の式VIIのシクロオレフィン



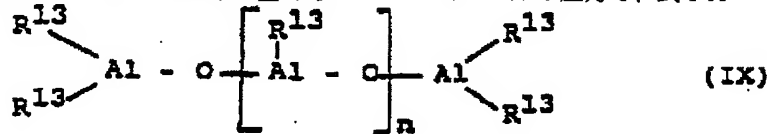
(VII),

(式中、 $n$ は2-10の数値である)、およびモノマー全量に対して0-99.9重量%の式VIIIの非環式1-オレフィン少なくとも1種



(式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$  および  $\text{R}^{12}$  は等しいか、または異なり、水素原子または  $\text{C}_1$ — $\text{C}_8$ —アルキル基であ

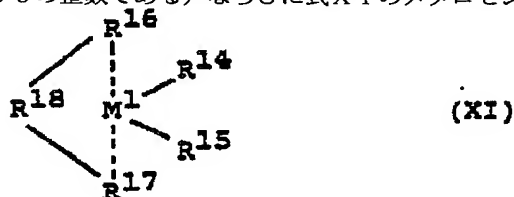
る)を、 $-78$ から $150^\circ\text{C}$ の温度および $0.01$ — $64$ バールの圧力で、式IX



[線状のものにつき] および/または式X

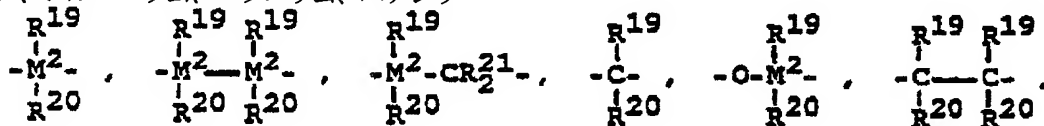


[環式のものにつき] のアルミノキサン (式IXおよびX中の $\text{R}^{13}$  は等しいか、または異なり、 $\text{C}_1$ — $\text{C}_6$ —アルキル基またはフェニルもしくはベンジルであり、 $n$ は $0$ — $50$ の整数である) ならびに式XIのメタロセン



(式中、

$\text{M}^1$  はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウ



$=\text{BR}^{19}$ 、 $\text{AlR}^{19}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{19}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{19}$

または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{19}$ であり、これらの式において

$\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$  および  $\text{R}^{21}$  は等しいか、または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1$ — $\text{C}_{10}$ —アルキル基、 $\text{C}_1$ — $\text{C}_{10}$ —フルオルアルキル基、 $\text{C}_6$ — $\text{C}_{10}$ —フルオルアリー

ル基、 $\text{C}_6$ — $\text{C}_{10}$ —アリール基、 $\text{C}_1$ — $\text{C}_{10}$ —アルコキシ

基、 $\text{C}_2$ — $\text{C}_{10}$ —アルケニル基、 $\text{C}_7$ — $\text{C}_{40}$ —アリールアルキル基、 $\text{C}_8$ — $\text{C}_{40}$ —アリールアルケニル基もしくは $\text{C}_7$ — $\text{C}_{40}$ —アルキルアリール基であるか、または $\text{R}^{19}$ と $\text{R}^{20}$ もしくは $\text{R}^{19}$ と $\text{R}^{21}$ はそれぞれそれらを連結して

いる原子と共に環を形成する)、そして

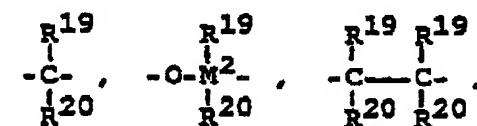
$\text{M}^2$  はケイ素、ゲルマニウムまたはスズである)

からなる触媒の存在下に重合させ、その際 $\text{Mw}/\text{Mn} < 2$ となった時点で重合を停止することによる方法。

ム、ニオブまたはタンタルであり、

$\text{R}^{14}$  および  $\text{R}^{15}$  は等しいか、または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1$ — $\text{C}_{10}$ —アルキル基、 $\text{C}_1$ — $\text{C}_{10}$ —アルコキシ基、 $\text{C}_6$ — $\text{C}_{10}$ —アリール基、 $\text{C}_6$ — $\text{C}_{10}$ —アリールオキシ基、 $\text{C}_2$ — $\text{C}_{10}$ —アルケニル基、 $\text{C}_7$ — $\text{C}_{40}$ —アリールアルキル基、 $\text{C}_7$ — $\text{C}_{40}$ —アルキルアリール基または $\text{C}_8$ — $\text{C}_{40}$ —アリールアルケニル基であり、 $\text{R}^{16}$  および  $\text{R}^{17}$  は中心原子 $\text{M}^1$ と共にサンドイッチ構造を形成していてもよい単環式または多環式炭化水素残基であり、

$\text{R}^{18}$  は



【請求項2】  $\text{Mw}/\text{Mn} \leq 1.7$  となった時点で重合を停止する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】  $\text{Mw}/\text{Mn} \leq 1.4$  となった時点で重合を停止する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 請求項1—3のいずれかに記載の方法により製造しうるシクロオレフィンポリマーまたはコポリマー。

【請求項5】 請求項4に記載のシクロオレフィンポリマーまたはコポリマーから製造される造形品。

【請求項6】 請求項4に記載のシクロオレフィンポリマーまたはコポリマーを含有するポリマーブレンド。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、主として極めて狭い分子量分布を有する多環式オレフィンのホモポリマーまたはコポリマーの製法に関するものであり、その際開環は起こらな

い。

【0002】多環式オレフィンを各種のツィーグラ触媒により重合させることは知られている。触媒に応じて重合は開環（米国特許第4 178 424号明細書参照）または二重結合の開裂（欧州特許出願公開第1 56 464および283 164号明細書参照）を伴って行われる。

【0003】開環重合の欠点は、得られるポリマーが二重結合を含み、これが連鎖の架橋をもたらし可能性があり、従って押出または射出成形による材料の加工性がかなり制限されることである。

【0004】二重結合の開裂を伴う重合は、環式オレフィンの場合重合速度（反応速度）が比較的低い。

【0005】ポリマーを射出成形により加工する場合、またはポリマーフィラメントを延伸する場合、ポリマーの分子量分布は可能な限り狭いことが極めて有利である。

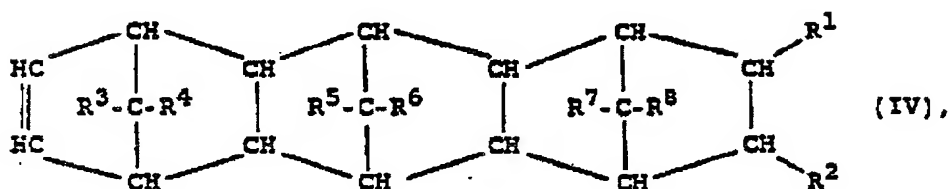
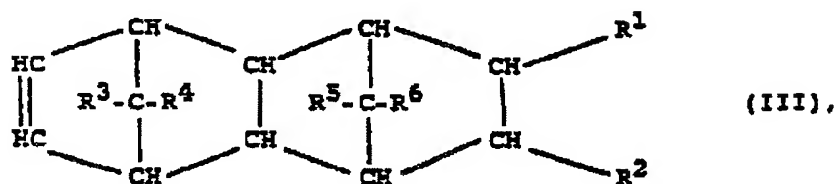
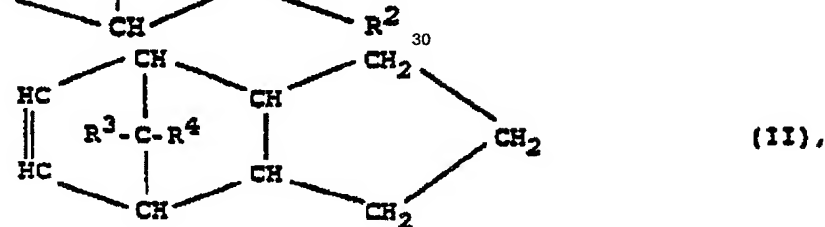
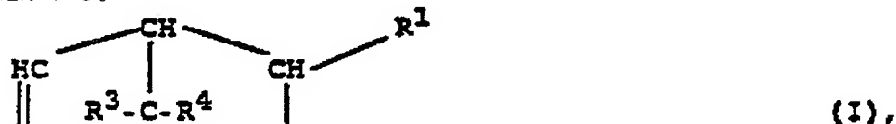
【0006】遊離基重合および古典的なツィーグラ重合において達成される分子量分布は広いことが知られている。すなわち $M_w/M_n$ が2より著しく大きい。分子量分布 $M_w/M_n=2$ は、メタロセン触媒を用いて行われるオレフィンの重合において達成しうる。しかし特殊な用途（たとえば精密射出成形）には、より狭い分子量分布が望ましいと思われる。

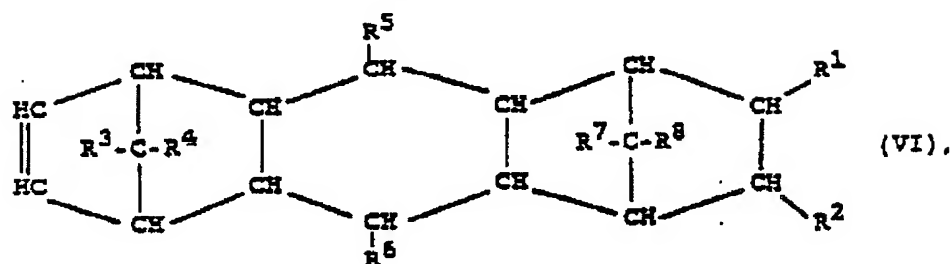
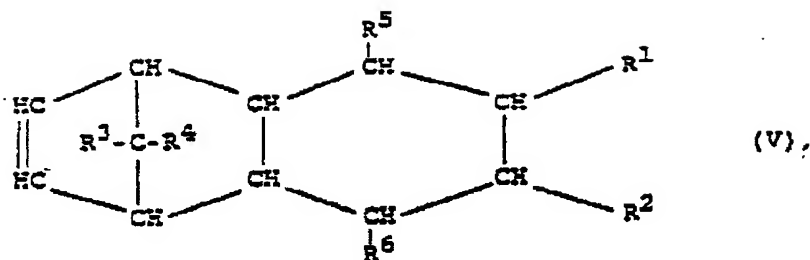
【0007】従って本発明の目的は、可能な限り直接的な方法により、可能な限り狭い分子量分布を有するポリシクロオレフィンおよびシクロオレフィンコポリマーを製造することである。

【0008】意外にも、特定のメタロセン触媒を特定の重合条件、たとえば濃度および温度と組み合わせて用いることにより、また特に特定の重合時間を選ぶことにより、 $M_w/M_n < 2$ の分子量分布を有するポリシクロオレフィンおよびシクロオレフィンコポリマーが得られることが見出された。

【0009】これまでに報告されているツィーグラ重合の理論的処理ではすべて $M_w/M_n = 2$ の分布が最高であったので、この知見は極めて意外であった。本発明により見出されたこれより狭い分子量分布は、大部分のポリマー鎖が重合時間全体にわたって組み立てられること、すなわち特定の条件下で、たとえばスチレンのアニオン重合につき知られているリビング重合に極めて類似する様式で重合が起こることを示す。

【0010】従って本発明は、狭い分子量分布（ $M_w/M_n$ ）を有するシクロオレフィンポリマーまたはコポリマーの製法において、モノマー全量に対して0.1-100重量%の式I、II、III、IV、VおよびVIのモノマー少なくとも1種

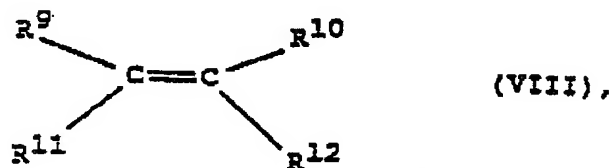
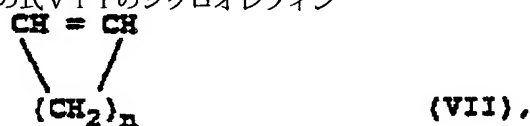




(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は等しいか、または異なり、水素原子または $C_1-C_8$ -アルキル基であり、異なる式中の等しい基は異なる意味を有する)、モノマー全量に対して0-99.9重量

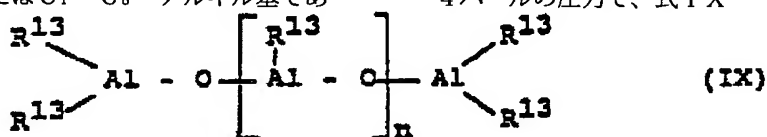
(式中、 $n$ は2-10の数値である)、およびモノマー全量に対して0-99.9重量%の式VIIの非環式1-オレフィン少なくとも1種

%の式VIIのシクロオレフィン



(式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は等しいか、または異なり、水素原子または $C_1-C_8$ -アルキル基であ

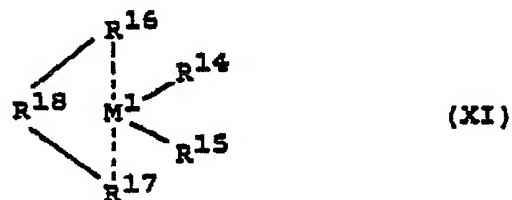
る)を、-78から150℃の温度および0.01-64バールの圧力で、式IX



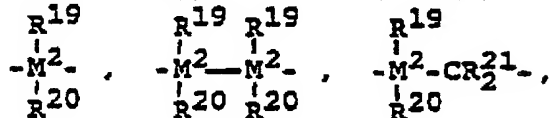
[線状のものにつき] および/または式X



[環式のものにつき] のアルミノキサラン (式IXおよびX中の $R^{13}$ は等しいか、または異なり、 $C_1-C_6$ -アルキル基またはフェニルもしくはベンジルであり、 $n$ は0-50の整数である) ならびに式XIのメタロセン



(式中、M<sup>1</sup>はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>は等しいか、または異なり、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-アルコキシ基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-アリール基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-アリールオキ



=BR<sup>19</sup>、AlR<sup>19</sup>、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO<sub>2</sub>、=NR<sup>19</sup>、=CO、=PR<sup>19</sup>または=P(O)R<sup>19</sup>であり、これらの式においてR<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>およびR<sup>21</sup>は等しいか、または異なり、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-フルオルアルキル基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-フルオルアリール基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-アリール基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-アルコキシ基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-アルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-アリールアルキル基、C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-アリールアルケニル基もしくはC<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-アルキルアリール基であるか、またはR<sup>19</sup>とR<sup>20</sup>もしくはR<sup>19</sup>とR<sup>21</sup>はそれぞれそれらを連結している原子と共に環を形成する)、そしてM<sup>2</sup>はケイ素、ゲルマニウムまたはスズである)からなる触媒の存在下に重合させ、その際Mw/Mn<2となった時点で重合を停止することよりなる方法に関するものである。

【0011】これに関して、アルキルは直鎖または分枝鎖アルキルである。

【0012】単環式オレフィンV I Iは本発明の目的に関して置換されていてもよい(たとえばアルキルまたはアリール基により)。

【0013】本発明により製造されるMw/Mn<2のシクロオレフィン(コ)ポリマーは新規であり、本発明はこれらに関するものでもある。

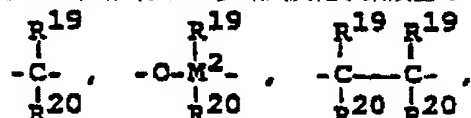
【0014】本発明方法によれば、式I、I I、I I I、I V、VまたはV I Iの多環式オレフィン少なくとも1種、好ましくは式IまたはI I Iのシクロオレフィンを重合させる。式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は等しいか、または異なり、水素原子またはC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-アルキル基であり、異なる式中の等しい基は異なる意味を有する。

【0015】適宜、式V I Iの単環式オレフィンをも使用しう。式中のnは2-10の数値である。他のモノマーは式V I I Iの非環式1-オレフィンである。式中のR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は等しいか、または異なり、水素原子またはC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-アルキル基である。エチレンまたはプロピレンが好ましい。

【0016】多環式オレフィン、好ましくは式IおよびI I Iのものと式V I I Iの非環式オレフィンとのコポリマーが特に好ましい。

【0017】特に好ましいシクロオレフィンはノルボル

シ基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-アルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-アリールアルキル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-アルキルアリール基またはC<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-アリールアルケニル基であり、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>は中心原子M<sup>1</sup>と共にサンドイッチ構造を形成していてもよい単環式または多環式炭化水素残基であり、R<sup>18</sup>は



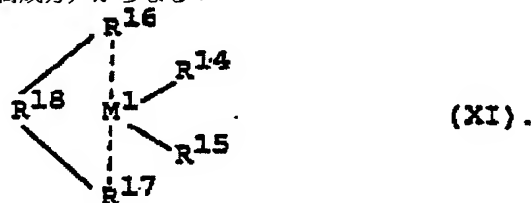
ネンおよびテトラシクロドデセンであり、これらは(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-アルキルにより置換されていてもよい。それらは好ましくはエチレンと共重合しており；エチレン/ノルボルネンコポリマーが特に重要である。

【0018】多環式オレフィン(I-V I)はモノマーの全量に対して0.1-100重量%の量で用いられ、単環式オレフィン(V I I)はモノマー全量に対して0-99.9重量%の量で用いられる。

【0019】開鎖オレフィンの濃度は与えられた圧力および与えられた温度条件下での反応媒質中における開鎖オレフィンの溶解性により定められる。

【0020】多環式オレフィン、単環式オレフィンおよび開鎖オレフィンは、2以上の特定の種類のオレフィンの混合物をも意味する。これは、多環式ホモポリマーおよび2成分コポリマーのほかに、3成分および多成分コポリマーも本発明方法により製造しうることを意味する。シクロオレフィンV I Iと非環式オレフィンV I I Iのコポリマーも前記の本発明方法によって有利に得られる。好ましいシクロオレフィンV I Iはシクロペンテンであり、これは置換されていてもよい。

【0021】本発明方法に用いられる触媒はアルミノキサンおよび少なくとも1種の式X Iのメタロセン(遷移金属成分)からなる：

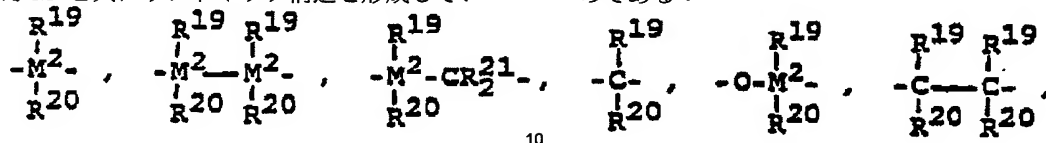


式X I中のM<sup>1</sup>はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよびタンタルよりなる群から選ばれる金属、好ましくはジルコニウムおよびハフニウムである。ジルコニウムを用いるのが特に好ましい。

【0022】R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>は等しいか、または異なり、水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-アルコキシ基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-、好ましくはC<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-アリール基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-、好ましくはC<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-アリールオキシ基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-、好ましくはC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-アルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-、好ましくはC<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-アリールアル

キル基、 $C_7-C_{40}$ —、好ましくは $C_7-C_{12}$ —アルキルアリール基、 $C_8-C_{40}$ —、好ましくは $C_8-C_{12}$ —アリアルケニル基、またはハロゲン原子、好ましくは塩素である。

【0023】 $R^{16}$  および  $R^{17}$  は等しいか、または異なり、中心原子  $M^1$  と共にサンドイッチ構造を形成してい



10

$=BR^{19}$ 、 $AlR^{19}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{19}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{19}$  または  $=P(O)R^{19}$ 。これらの式において  $R^{19}$ 、 $R^{20}$  および  $R^{21}$  は等しいか、または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1-C_{10}$ —アルキル基、 $C_1-C_{10}$ —フルオルアルキル基、 $C_6-C_{10}$ —フルオルアリール基、 $C_6-C_{10}$ —アリール基、 $C_1-C_{10}$ —アルコキシ基、 $C_2-C_{10}$ —アルケニル基、 $C_7-C_{40}$ —アリアルアルキル基、

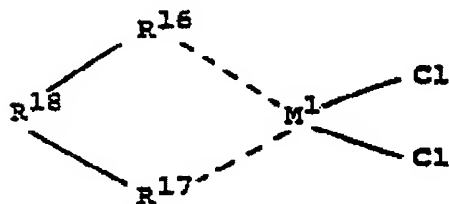
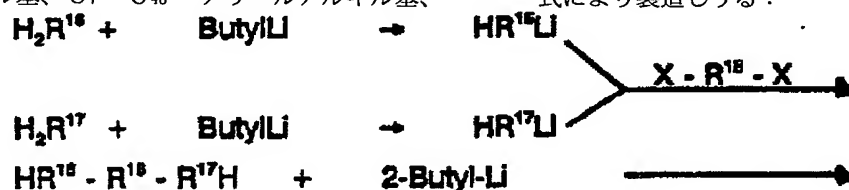
てもよい単環式または多環式炭化水素残基である。 $R^{16}$  は好ましくはフルオレニルであり、 $R^{17}$  は好ましくはシクロペンタジエニルである。

【0024】 $R^{18}$  は 1 または 2 以上の員子を含むリンカーであり、基  $R^{16}$  と  $R^{17}$  を結合し、好ましくは下記のものである：

$C_8-C_{40}$ —アリアルアルケニル基もしくは  $C_7-C_{40}$ —アルキルアリール基であるか、または  $R^{19}$  と  $R^{20}$  もしくは  $R^{19}$  と  $R^{21}$  はそれぞれそれらを連結している原子と共に環を形成する。

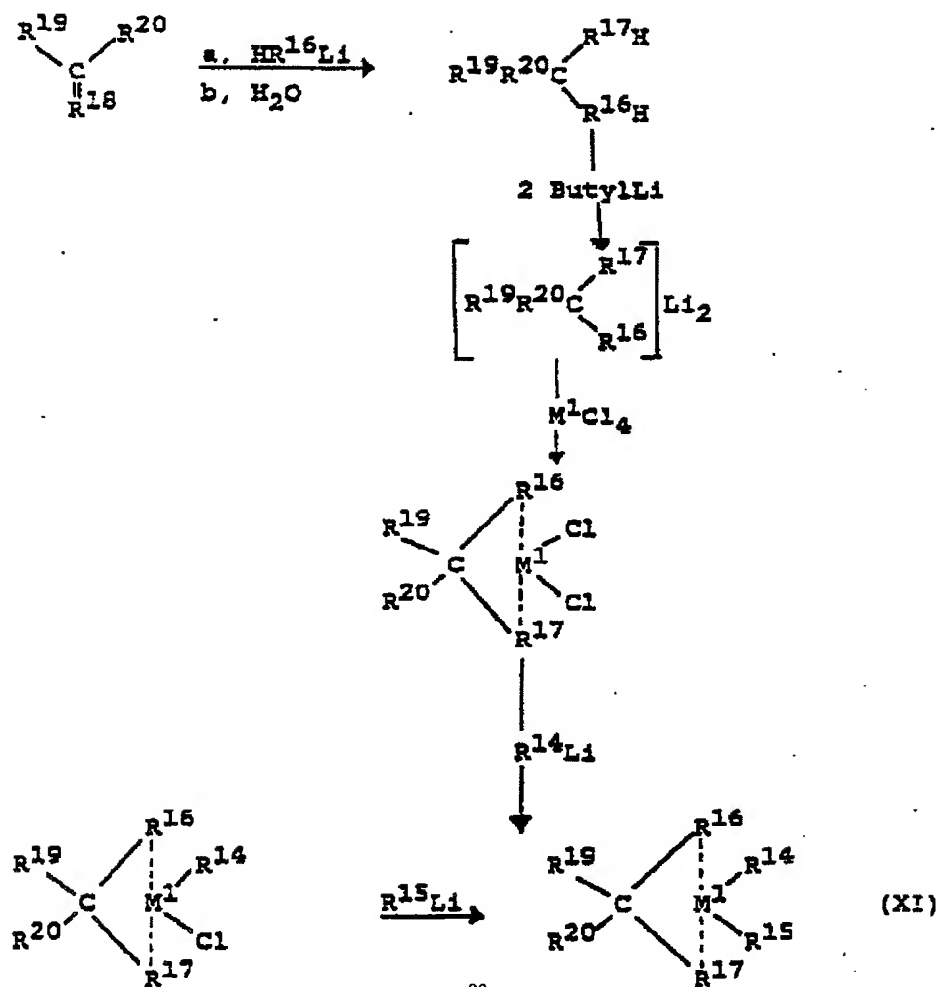
【0025】 $M^2$  はケイ素、ゲルマニウムまたはスズ、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。

【0026】架橋したメタロセンは下記の既知の反応様式により製造しうる：



(XI)

または



Butyl = ブチル

上記の反応様式は  $R^{19} = R^{20}$  および/または  $R^{14} = R^{15}$  の場合にも適用される (Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67 および欧州特許出願公開第 320 762 号明細書参照)。

【0027】用いられる好ましいメタロセンは下記のものである：  
 rac-ジメチルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
 rac-ジメチルゲルミル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
 rac-フェニルメチルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
 rac-フェニルメチルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
 rac-フェニルビニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
 1-シラシクロブチル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
 rac-ジフェニルシリル-ビス (1-インデニル) ハフニウムジクロリド、  
 rac-フェニルメチルシリル-ビス (1-インデニル) ハフニウムジクロリド、  
 rac-ジフェニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
 ジフェニル

ルメチレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリド。

【0028】これに関して特に好ましいのは下記のものである：  
 rac-ジメチルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
 rac-フェニルメチルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
 rac-フェニルビニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
 rac-ジフェニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、  
 ジフェニルメチレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリド、  
 イソプロピレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリド、  
 またはフェニルメチルメチレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリド。

【0029】助触媒は、線状のものについては式 IX の、および/または環式のものについては式 X のアルミ



ノキサンである。これらの式中の $R^{13}$ は等しいか、または異なり、 $C_1-C_6$ -アルキル基、好ましくはメチル、エチル、イソブチル、ブチルもしくはネオペンチル、またはフェニルもしくはベンジルである。メチルが特に好ましい。 $n$ は0-50、好ましくは5-40の整数である。

【0030】アルミノキサンは既知の方法により各種様式で製造しうる。1方法は、たとえばアルミニウム-炭化水素化合物および／またはヒドリド-アルミニウム-炭化水素化合物と水（気体、固体、液体、または結合したものたとえば結晶水として）を不活性溶剤（たとえばトルエン）中で反応させるものである。異なるアルキル基 $R^{13}$ を含むアルミノキサンを製造するためには、目的組成に適した2種類の異なるアルミニウムトリアルキル（ $AlR_3 + AlR'_3$ ）を水と反応させる（パシンキーウィック（S. Pasynkiewicz）、Polyhedron 9（1990）429、および欧州特許出願公開第302 424号明細書参照）。

【0031】アルミノキサンの正確な構造は知られていない。

【0032】製造様式に関係なく、遊離形で、または付加物として存在する未反応の出発アルミニウム化合物の含量が変動することは、すべてのアルミノキサン溶液に共通である。

【0033】メタロセンを重合反応に使用する前に式（IX）および／または（X）のアルミノキサンで予備活性化することができる。これによって重合活性が顕著に増大する。

【0034】遷移金属化合物の予備活性化は溶液中で行われる。これは好ましくは不活性炭化水素中のアルミノキサン溶液にメタロセンを溶解することによる。適切な不活性炭化水素は脂肪族または芳香族炭化水素である。トルエンまたはシクロヘキサンを用いることが好ましい。

【0035】溶液中のアルミノキサンの濃度は約1重量%から飽和限界まで、好ましくは5-30重量%である（いずれの場合も全溶液に対して）。メタロセンも同じ濃度で使用しうるが、アルミノキサンのモル当たり $10^{-4}-1$ モルの量で用いることが好ましい。予備活性化時間は5分から60時間まで、好ましくは5-60分間である。温度は-78℃から100℃まで、好ましくは0-70℃である。

【0036】メタロセンを予備重合させるか、または担体に担持させることもできる。重合に用いるオレフィン（またはそれらのうち1種）を予備重合に用いることが好ましい。

【0037】適切な担体の例はシリカゲル、アルミナ、固体アルミノキサンその他の無機担体材料である。微粉状のポリオレフィン粉末も適切な担体材料である。

【0038】本発明方法の他の可能な形態は、アルミノ

キサンの代わりに、またはそれに加えて式 $R_xNH_{4-x}BR'_4$ もしくは式 $R_3PHBR'_4$ の塩様化合物を助触媒として用いることよりなる。式中の $x$ は1、2または3であり、 $R$ は同一かまたは異なり、アルキルまたはアリールであり、 $R'$ はアリールであり、これらはフッ素化または部分フッ素化されていてもよい。この場合、触媒はメタロセンとこれらの化合物のうち1種の反応生成物からなる（欧州特許出願公開第277 004号明細書参照）。

【0039】反応混合物に比較的少量添加される溶剤は一般的な不活性溶剤、たとえば脂肪族または脂環式炭化水素（たとえばシクロヘキサン）、ペトロリウムスピリットもしくは水素化ディーゼル油画分またはトルエンである。

【0040】重合は希溶液中（<80容量%シクロオレフィン）、濃厚な溶液中（>80容量%シクロオレフィン）、または希釈されていない液体シクロオレフィンモノマー中で直接に行われる。

【0041】温度および反応時間は、触媒活性、目的とする分子量、および目的とする分子量分布に応じて互いに適宜調整しなければならない。その際、モノマーの濃度および溶剤の性質をも考慮しなければならない。特にこれらのパラメーターがモノマーの相対的取り込み率を本質的に決定し、従ってポリマーのガラス転移温度および熱変形温度にとって極めて重要だからである。

【0042】-78℃から150℃、好ましくは-78℃から70℃、特に好ましくは-78℃から40℃の範囲で選ばれる温度が低いほど、同一幅の分子量分布 $M_w/M_n$ について重合時間が長くなる可能性がある（表2参照）。好ましい分子量分布は $M_w/M_n \leq 1.7$ 、特に $M_w/M_n \leq 1.4$ である。

【0043】特定の分子量分布を目標としたい場合、目的とする分子量に適合すべく反応時間を調整する必要もある。

【0044】反応が停止するまでに必要な反応時間は上記の反応パラメーターおよびシクロオレフィン取り込み率に応じて異なるが、実施例に記載するように直接のサンプリングにより決定される。一連の実験からダイアグラムを作成し、次いでこれから必要な時間を求める（予測する）ことができる（図1参照）。

【0045】狭い分子量分布を得るためには、伝達物質、たとえば水素を実質的に排除しなければならない。反応時間により分子量を制御することができる。

【0046】純粋な開鎖オレフィン、たとえばエチレンを注入する場合、0.01-64バール、好ましくは2-40バール、特に好ましくは4-20バールの圧力が採用される。開鎖オレフィンのほかに不活性ガス、たとえば窒素またはアルゴンをも注入する場合は、反応容器内の全圧力は4-64バール、好ましくは4-40バール、特に好ましくは4-25バールである。シクロオレ

フィン成分が希釈されていない場合、高圧下においても高率のシクロオレフィン取り込みが達成される。

【0047】連続および多段重合法はシクロオレフィンの経済的利用を可能にするので、特に有利である。連続法においては、ポリマーと共に残留モノマーとして得られる可能性のある多環式オレフィンを採取して反応混合物へ戻すこともできる。

【0048】メタロセン化合物は、遷移金属を基準として反応器容量の $\text{dm}^3$ 当たり $10^{-3} - 10^{-8}$ 、好ましくは $10^{-4} - 10^{-6}$ モルの遷移金属濃度で用いられる。アルミノキサンは、アルミニウム含量を基準として反応器容量の $\text{dm}^3$ 当たり $10^{-4} - 10^{-1}$ 、好ましくは $10^{-4} - 2 \times 10^{-2}$ モルの遷移金属濃度で用いられる。しかし原理的にはより高い濃度も可能である。

【0049】前記の架橋メタロセンとは別に、同一または類似の非架橋リガンドを含むメタロセンを用いることも原理的には可能である。これらのメタロセンにつき選ばれた反応時間は、匹敵する反応条件下では架橋メタロセンの場合より明らかに短い。

【0050】コポリマーの製造に際しては、多環式オレフィンと（好ましくは）用いられる開鎖オレフィンのモル比は広範に変更しうる。用いられるシクロオレフィンと開鎖オレフィンのモル比は、好ましくは3:1-100:1である。モノマーの取り込み率は、重合温度の選択、触媒成分の濃度、ならびに用いるガス状開鎖オレフィンのモル比および圧力によって、実質的に必要に応じて制御しうる。環式成分の取り込み率20-75モル%が好ましく、環式成分の取り込み率35-65モル%が特に好ましい。

【0051】本発明方法により非晶質コポリマーを製造することができる。これらのコポリマーは透明である。それらは、たとえばデカヒドロナフタリンには135℃で、トルエンには室温で溶解する。本発明によるポリマーは熱可塑性である。押出または射出成形のいずれに際しても、分解または増粘は無視しうる程度であることが認められた。

【0052】本発明により製造された材料は造形品の製造、特に押出し品、たとえばシート、チューブ、パイプおよびフィラメントの製造、ならびに目的とするいずれかの形状および寸法の射出成形品の製造に適している。本発明による材料の重要な特性は、溶融物の満足すべき流動性にほかに、それらの透明性である。これは、これらの材料から製造された押出し品または射出成形品の光学的利用が特に重要となることを意味する。後記実施例に記載した反応生成物につきアッペ屈折計および混合光線により測定した屈折率は1.520-1.555である。この屈折率はクラウンガラスのもの( $n=1.51$ )に極めて近似するので、本発明による生成物はガラス代替品として各種用途に、たとえばレンズ、プリズム、光学データ記憶装置用バックングプレートおよびシ

ート、ビデオディスク、コンパクトディスクに、太陽電池用カバープレートおよび集光板として、パワーオプティクス用カバープレートおよび拡散プレートとして、ファイバーまたはシート状の光導波管として使用しうる。

【0053】本発明によるポリマーは、ポリマーブレンドの調製にも使用しうる。ブレンドは溶融物または溶液状態で調製しうる。これらのブレンドはそれぞれ個々の用途に有益な成分の特性を兼ね備えている。以下のポリマーは本発明によるポリマーとのブレンドに使用しうる：

10 ポリエチレン、ポリプロピレン、(エチレン/プロピレン)コポリマー、ポリブチレン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、天然ゴム、ポリ(メチルメタクリレート)、他のポリメタクリレート、ポリアクリレート、(アクリレート/メタクリレート)コポリマー、ポリスチレン、(スチレン/アクリロニトリル)コポリマー、ビスフェノールAポリカーボネート、他のポリカーボネート、芳香族ポリエステルカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、非晶質ポリアリレート、ナイロン6、ナイロン66、他のポリアミド、ポリアラミド、ポリエーテルケトン、ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、およびシクロオレフィン(コ)ポリマー、分子量分布 $M_w/M_n \geq 2$ 。

【0054】特定の溶融特性を得るために、本発明による複数のポリマーを互いにブレンドすることもできる。

【0055】以下の実施例に示したガラス転移温度( $T_g$ )はDSC(示差走査熱量計)により加熱速度20℃/分で測定された。示された粘度数はDIN53728法により測定された。反応生成物の分子量分布( $M_w/M_n$ )および分子量( $M_w$ )はゲル透過クロマトグラフィーにより測定された。

#### 【0056】実施例1

攪拌機付きの清浄な乾燥した1.5 $\text{dm}^3$ の重合反応器を窒素で、次いでエチレンでフラッシュし、トルエン中の85容量%ノルボルネン溶液576mlを装填した。

【0057】次いで攪拌下に反応器を70℃に維持し、6バールのエチレン(ゲージ圧)を注入した。

【0058】トルエン中のメチルアルミノキサン溶液(MAO溶液)(凝固点降下法により測定した分子量1,300g/モルのメチルアルミノキサン10.1重量%)20 $\text{cm}^3$ を反応器に計量装入し、混合物を70℃で15分間攪拌し、その間エチレンの圧力を後続注入により6バールに維持した。これと平行して、60mgのrac-ジメチルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリドをトルエン中のメチルアルミノキサン溶液(濃度および特性については上記参照)10 $\text{cm}^3$ に溶解し、15分間放置することにより予備活性化した。次いでこのコンプレックスの溶液を反応器に計量装入した。次いで攪拌下に(750rpm)70℃で重

合を行い、その間エチレンの圧力を後続注入により6バールに維持した。

【0059】触媒を添加したのち、15分間隔で50mlの試料を反応媒質からエアロックを通して採取した。

【0060】試料は100cm<sup>3</sup>のイソプロパノール（停止剤；反応の停止）を入れた攪拌容器中へ速やかに排出された。混合物を2dm<sup>3</sup>のアセトンに滴加し、10分間攪拌し、次いで懸濁したポリマー固体を濾別した。

【0061】濾別したポリマーを次いで3N塩酸2部およびエタノール1部の混合物2dm<sup>3</sup>に添加し、この懸濁液を2時間攪拌した。次いで再度ポリマーを濾別し、中性になるまで水洗し、80℃で0.2バールにおいて15時間乾燥させた。

【0062】試料の特性を表1および図1-4に示す。図1（試料A）-図4（試料D）において、これらは明らかに反応時間の増加と共に分子量Mw（増加）および分子量分布（拡大）の変化を示す。

【0063】

試料	触媒添加後の 時間 (分)	ガラス 転移温度 (℃)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
A	15	162	$2.06 \times 10^4$	1.7
B	30	161	$3.25 \times 10^4$	2.2
C	45	159	$3.95 \times 10^4$	2.2
D	60	158	$4.57 \times 10^4$	2.5

#### 実施例2

実施例1と同様に操作し、ただし下記のパラメーターを変更した：

反応温度：20℃

触媒量：240mg

サンプリング：10分毎

試料の特性を表2に示す。

【0064】

試料	触媒添加後の 時間 (分)	ガラス 転移温度 (℃)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
E	10	140	$1.67 \times 10^4$	1.1
F	20	143	$2.83 \times 10^4$	1.1
G	30	143	$3.99 \times 10^4$	1.1
H	40	144	$4.88 \times 10^4$	1.1

#### 実施例3

実施例1と同様にして54gのポリマーを製造した。ただし下記の重合条件の選択において実施例1と異なっていた：

—用いたノルボルネン溶液の濃度：27%；

—エチレン圧：3バール；

—触媒：フルオレニルシクロペンタジエニルジフェニルカルビルジルコニウムジクロリド；

—触媒量：10mg；

—メチルアルミノキサン溶液の量：20ml；

—反応時間：30分。

【0065】得られたポリマーはガラス転移温度141

℃、 $1.63 \times 10^5$ のMwおよび2.0の分子量分布Mw/Mnを示した。

【0066】実施例4

実施例1と同様に重合を行った。500mgのラジメチルシリルビス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを含むMAO溶液40cm<sup>3</sup>を触媒溶液として用いた。6℃でエチレンゲージ圧4バールにおいて30分間重合を行った。3.8gの生成物が得られた。ガラス転移温度は122℃であった。2,540g/molの分子量Mwおよび1.15の分子量分布Mw/MnがGPCにより認められた（実施例1および2と同様）。

【0067】実施例5

実施例 4 と同様に重合を行った。重合は 20℃ でエチレンゲージ圧 4 バールにおいて 10 分間行われた。10.4 g の生成物が単離された。ガラス転移温度は 142℃ であった。分子量  $M_w$  は 7,240 g/mol、分子量分布  $M_w/M_n$  は 1.10 であった。

#### 【0068】実施例 6

実施例 3 によるポリマー 2.4 g および実施例 4 によるポリマー 0.6 g を 147 g のトルエンに溶解し、次いでアセトンを徐々に滴加することにより沈殿させた。沈殿した物質を次いで 80℃ の乾燥オープン内で 1 日間乾燥させた。こうして得られたポリマーブレンドは、加熱速度 20℃/分の DSC により測定したガラス転移温度 138℃ を示した。

#### 【0069】実施例 7

実施例 3 によるポリマー 48 g および実施例 5 によるポリマー 12 g を、ハーク社により供給されるレオミック

ス 600 計量ニーダー内で 60 rpm の速度において 225℃ で 15 分間混練した。こうして得られたブレンドは透明であり、加熱速度 20℃/分の DSC により測定したガラス転移温度 141℃ を示した。

#### 【0070】実施例 8

実施例 3、6 および 7 による材料から 225℃ で 15 分間の圧縮成形により、直径 25 mm の円形圧縮成形ディスクを製造した。圧縮成形ディスクはすべて無色透明であった。これらの材料の加工性を評価および比較するために、こうして得られた圧縮成形ディスクを用いて粘度 ETA を測定した。このために用いた装置はレオメトリックス動的スペクトロメーター RDS2 であった。測定はディスクの形状につき、270℃ で 2 種類の周波数において行われた。測定結果を表 3 に示す。

#### 【0071】

試料の表示 実施例 No.	粘度 ETA (Pa · s)	
	周波数 1	周波数 2
	1 rad/s	2 rad/s
3	$6.41 \times 10^3$	$2.63 \times 10^3$
6	$2.47 \times 10^3$	$1.09 \times 10^3$
7	$2.67 \times 10^3$	$1.15 \times 10^3$

#### 【図面の簡単な説明】

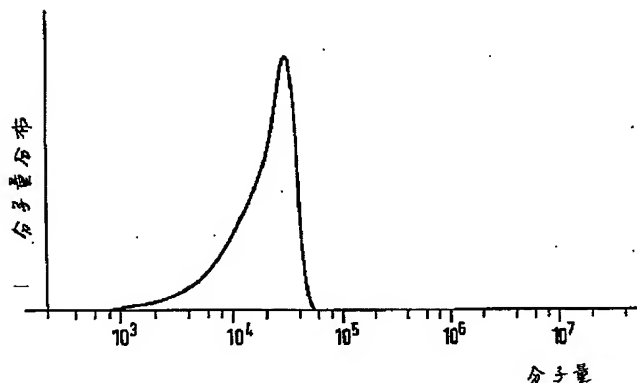
【図 1】実施例 1 で得た試料 A の特性を示すグラフであり、横軸は分子量、縦軸は分子量分布を表す。

【図 2】実施例 1 で得た試料 B の特性を示す同様なグラフである。

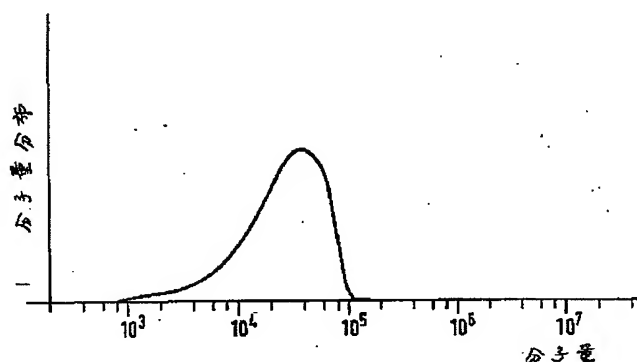
【図 3】実施例 1 で得た試料 C の特性を示す同様なグラフである。

【図 4】実施例 1 で得た試料 D の特性を示す同様なグラフである。

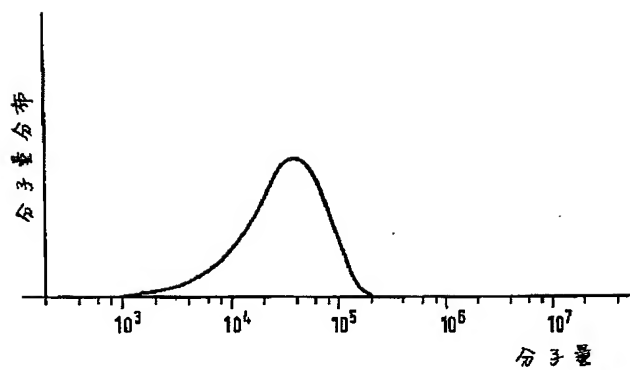
【図 1】



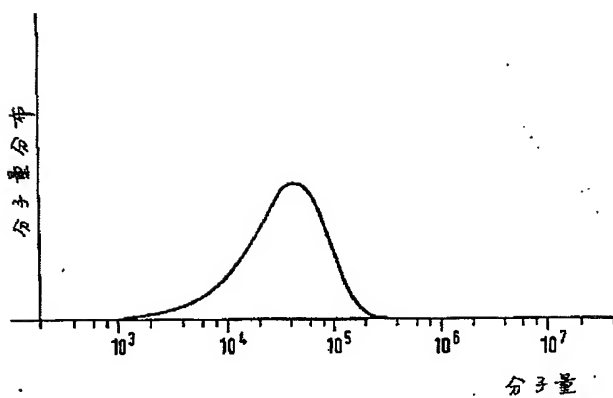
【図 2】



【図 3】



【図 4】





US005422409A

**United States Patent** [19]  
**Brekner et al.**[11] **Patent Number:** **5,422,409**  
[45] **Date of Patent:** **Jun. 6, 1995**[54] **CYCLOOLEFIN (CO)POLYMERS WITH A  
NARROW MOLECULAR WEIGHT  
DISTRIBUTION AND A PROCESS FOR THE  
PREPARATION THEREOF**[75] **Inventors:** Michael-Joachim Brekner, Frankfurt  
am Main; Frank Osan, Kelkheim  
(Taunus), both of Germany[73] **Assignee:** Hoechst Aktiengesellschaft,  
Frankfurt am Main[21] **Appl. No.:** 156,929[22] **Filed:** Nov. 22, 1993**Related U.S. Application Data**

[63] Continuation of Ser. No. 840,500, Feb. 24, 1992, abandoned.

[30] **Foreign Application Priority Data**

Feb. 27, 1991 [DE] Germany ..... 41 06 107.1

[51] **Int. Cl.<sup>6</sup>** ..... C08F 32/08; C08F 32/04;  
C08L 45/00[52] **U.S. Cl.** ..... 526/281; 526/127;  
526/133; 526/134; 526/160; 526/165; 526/308;  
525/210; 525/216[58] **Field of Search** ..... 526/160, 281, 283, 308,  
526/127, 133, 134, 150, 165, 308; 525/210, 216[56] **References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**4,178,424 12/1979 Tenney et al. .  
4,918,133 4/1990 Moriya et al. .... 525/210 X  
5,008,356 4/1991 Ishimaru et al. .... 526/281  
5,087,677 2/1992 Brekner et al. .... 526/160**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**605897 1/1991 Australia .  
0156464 10/1985 European Pat. Off. .  
0283164 9/1988 European Pat. Off. .  
0304671 3/1989 European Pat. Off. .**OTHER PUBLICATIONS**Patent Abstracts of Japan, vol. 11, No. 60 (C-405)(2507)  
24 Feb. 1987 and JP-A-61 221 206 (Mitsui Petrochemical Industries) 1 Oct. 1986.*Primary Examiner*—Fred Teskin*Attorney, Agent, or Firm*—Connolly & Hutz[57] **ABSTRACT**

Polymers of polycyclic olefins such as, for example, norbornene or tetracyclododecene, or copolymers of polycyclic olefins with cycloolefins and/or 1-olefins with a very narrow molecular weight distribution are obtained without ring opening by a polymerization in which a catalyst which is composed of an aluminoxane and of a stereorigid, chiral metallocene compound of an element of groups IVb to VIb is used, and in which the reaction is stopped at a time when the molecular weight distribution Mw/Mn of the polymer formed is <2.

**11 Claims, 2 Drawing Sheets**